

INK-JET RECORDING INK COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2001081372

Publication date: 2001-03-27

Inventor: IKEMOTO ETSUO; FUKUI MASAYUKI; MORI SHIRO;
KUGE ISHIO

Applicant: FUJI PIGMENT

Classification:

- international: **B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00; B41J2/01;
B41M5/00; C09D11/00; (IPC1-7): C09D11/00;
B41J2/01; B41M5/00**

- european:

Application number: JP19990262936 19990917

Priority number(s): JP19990262936 19990917

Report a data error here

Abstract of JP2001081372

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition where the fine-particle dispersed system is excellent in long-term preservation stability, stability in a temperature change cycle ranging from a high temperature to freezing, etc., by including pigment, a dispersant composed of a specific derivative and an aqueous medium. **SOLUTION:** The objective composition is obtained by including (A) pigment, (B) a dispersant composed of a polyoxyethylene alkyl ethereal sulfate derivative of the formula: $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3M$ (R is a 10-20C alkyl or alkenyl; M is ammonium, organic amines, alkanolamines or an alkali metal; and n is an average polymerization degree of oxyethylene chain and is 2 to 50) and (C) an aqueous medium. The ingredient A used is preferably C.I.Pigment Black 7, C.I.Pigment Red 122, C.I.Pigment Violet 19, aluminum phthalocyanine, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Yellow 55, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-81372
(P2001-81372A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-262936

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 591075467
富士色素株式会社
兵庫県川西市小花2丁目23-2
(72) 発明者 池本 悦雄
兵庫県川西市小花二丁目23-2
(72) 発明者 福井 政幸
兵庫県川西市小花二丁目23-2
(72) 発明者 森 史郎
兵庫県川西市小花二丁目23-2
(72) 発明者 久下 伊志夫
兵庫県川西市小花二丁目23-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インキ組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、インクジェット用記録インキに関するもので、特に微粒子分散系の、1年以上にわたっての長期保存安定性および高温から凍結までの温度変化サイクルでの安定性に優れ、印字において鮮やかな色彩彩度を発現し、印字物の耐水性および耐候性に優れ、乾燥固化したインキ成分の再分散性に優れ、なおかつ、自然環境に配慮した記録インキを提供する。

【解決手段】 特定の選択された顔料、分散剤、水性媒体よりなるインクジェット記録用インキ組成物において、これら3成分の選択、組合わせによって本課題を解決できる。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料、分散剤、水性媒体を必須成分とするインクジェット記録用インキ組成物において、分散剤が下記構造式

【化1】で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の誘導体であり、式中RがC＝10～20のアルキルまたはアルケニル基から選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物、Mがアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類、アルカリ金属から選ばれた一種、あるいは二種以上であることを特徴とするインクジェット記録用インキ組成物。

【化1】 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$

(ただしnはオキシエチレン鎖の平均的な重合度であり、2～50の正数である。)

【請求項2】 前記分散剤において、Mがアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類から選ばれた一種、あるいは二種以上であることを特徴とする、請求項1に記載されたインクジェット記録用インキ組成物。

【請求項3】 前記分散剤において、Rがオレイルまたはラウリル基から選ばれた一種、あるいは二種であることを特徴とする、請求項1、2のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物。

【請求項4】 前記分散剤において、nが2～20であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物。

【請求項5】 前記顔料が、C.I.ピグメントブラック 7、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントバイオレット 19、フタロシアニン、C.I.ピグメントブルー 15:3、C.I.ピグメントブルー 15:6、C.I.ピグメントイエロー 55、C.I.ピグメントイエロー 79、C.I.ピグメントイエロー 128、C.I.ピグメントイエロー 139、C.I.ピグメントイエロー 150のいずれかから選ばれた一種、または二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物。

【請求項6】 分散系における顔料粒子の平均粒子径が0.01～0.3μmの範囲内であることを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物。

【請求項7】 インクジェット記録用インキにバインダー樹脂を含有させる事を特徴とし、前記樹脂が親水性ポリエステル、親水性ウレタン樹脂、あるいはポリビニルアルコールから選ばれた一種、または二種以上であることを特徴とする、請求項1から6のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物。

【請求項8】 分散装置として三本ロールミル、または径が0.2～1.5mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルを用いることを特徴とする、請求項1から7のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット記録用インキに関するもので、特にサーマル方式やピエゾ方式などあらゆる印字方式に対応でき、微粒子分散系の、1年以上にわたっての長期保存安定性および高温から凍結までの温度変化サイクルでの安定性に優れ、印字において鮮やかな色彩彩度を発現し、印字物の耐水性および耐候性に優れ、乾燥固化したインキ成分の再分散性に優れ、なおかつ、自然環境に配慮した記録インキに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式とは、サーマル方式やピエゾ方式などインクを吐出する機構により色々な方法があるが、いずれの場合においても微細なノズルよりインク液滴を吐出して記録画像を得る方式である。

【0003】 このようなインクジェット記録方式に使用するインキとしては、現在染料を水または親水性有機溶剤との混合系からなる液媒体に溶解して使用されているが、記録物の耐候性や耐水性などの点では不満足である。

【0004】 以上の背景より近年、顔料タイプのインクジェット記録用インキについて開発が行われており、各種顔料と様々な水溶性高分子、分散剤またはこれらの組み合わせによる顔料分散インキが開示されている。

【0005】 使用される顔料として、例えば特開平11-166145、特開平11-131001、特開平2-255875などに、特に限定されることなく、従来公知のものを使用できる旨が記載されている。しかし必要とされる色調、および強い耐候性、この2点を十分に満たした顔料を用いることは当然のことであるが、インクジェット記録用インキに使用される顔料は、液媒体中に微細な粒子で安定に分散することが強く求められている。また、酸化チタン、弁柄などの無機顔料は、たとえ十分微細な粒子として分散させたとしても、その高比重のため長期間の貯蔵において、顔料の沈降凝集が発生することから、インクジェット記録用インキへの適用には不向きである。

【0006】 また、有機顔料は化学反応により合成されるが、その化学組成および反応条件、さらに表面処理の処理条件によりその物性が異なる。有機顔料でインクジェット記録用インキを調製する時、顔料の種類と分散剤の種類の組み合わせ、あるいは分散処理方法により、顔料の微細化や分散安定性に差異が生じるので、それらの単純な組み合わせでは当該インキとして満足すべきインキは得られない。

【0007】 分散剤として、例えば特開平5-247393や、特開平8-73790にナトリウム塩中和の水溶性高分子を使用したインクジェット記録用インキの実施例が記載されている。特開平4-227669の例などからも明らかなように、サーマルタイプのインクジェット記録方式では、アルカリ金属塩がインキ吐出口焦げ

50

(3)

3

付きの原因となることがあり、使用にあたって注意が必要である。また他の例として特開平8-20738、特開平8-41394等のような水溶性樹脂を分散剤としたインキ組成物では、ピエゾ方式では問題はないがサーマル方式を採用した場合、インキ吐出時に樹脂の焦げ付きが起り、ノズルの目詰まりを発生させる。すなわち、樹脂系分散剤には問題点が多いのである。

【0008】一方、界面活性剤を分散剤として使用したインキ組成物も各種提案されており例えば特開平8-199100、特開平10-279869、特開平11-116872、特開平11-124527などに親水部としてカルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩等の陰イオン性塩やポリオキシアルキレン基等のノニオン性置換基を有するものが挙げられている。しかし、分散剤の置換基を選択しただけでは満足すべきインクジェット記録用インキ組成物が得られるわけではない。置換基の選択もさることながら、インクジェット記録用インキにおいては、微細で長期に安定な顔料の分散を実施するために、顔料と分散剤の組み合わせを巧みに選択することが必要である。

【0009】顔料分散の方法として、各公報にボールミル、アトライター、超音波ホモジナイザーおよびコロイドミルに代表される湿式分散の手法が例示されているが、これら手法では顔料の、サブミクロンへの微細な分散が困難なため、初期的には良好な分散状態が得られるが長期保存すると顔料粒子の沈降や凝集が起り、結果としてノズルの目詰りが起こるのは明らかである。また、印字物の着色濃度は分散系の顔料粒子径に起因し、粒径が小さいほど着色濃度は高くなる。サブミクロンへの分散は必須事項ではあるが、たとえ最適な分散機を選んだとしても、顔料と分散剤の組み合わせがふさわしくなければ長期に安定な微分散体を得ることが出来ない。

【0010】さらに、プリンターの使用環境やプリンターあるいは補充用インキ輸送時において70℃近くや氷点下で凍結してしまう温度になることがあり、特に凝固点が高く凍結しやすい水性のインキとしては、解凍後の分散性も必要とされる。また、インキ吐出終了後、ノズル上に残ったインキが乾燥固化することがある。これが再溶解しなければノズルの目詰まりの原因となるため、乾燥固化したインキ成分の再分散性も必要である。

【0011】ところで近年米国で出版された“*Our Stolen Future* (邦訳版：奪われし未来)”の主張に代表されるように、「合成化学物質の中に生体が持つホルモンと類似の作用をする物質があり、これが野生動物やヒトの内分泌(ホルモン)作用をかく乱するため、野生動物に起こっている深刻な影響が人間にも及んでいる」という、いわゆる「環境ホルモン問題(またはエンドクリン問題)」がクローズアップされている。

【0012】界面活性剤の分野においても例外なく前記問題が取りざたされており、界面活性剤原料の一種であ

4

るノニルフェノールに代表される「アルキルフェノール」がその物質として取り上げられている。これを使用して生産されるノニオン活性剤の一種であるアルキルフェノールエトキシレートが環境中に残存した場合、生分解の過程でアルキルフェノールを生成することが知られており、また、前記原料を使用して生産された活性剤の不純物としてアルキルフェノールが微量ながらも残存する。また、これら界面活性剤を顔料分散剤として使用するにあたって、若干ではあるが微分散の能力は弱いものである。

【0013】以上の事項より、非アルキルフェノール系活性剤を使用した分散系の開発は今後における重要課題のひとつである。

【0014】以前、我々は特開平8-199100においてポリオキシエチレンエーテル硫酸エステル塩誘導体を分散剤として使用することを特徴とする旨の特許出願を行った。上記出願では、それ以前の技術と比較して分散剤を特定のものに選択することで改善がなされたのであるが、引き続き顔料と分散剤の組み合わせを中心に検討しているうちに、顔料が微細で、長期に安定な分散を実施するには、それらの特定の組み合わせで格段の効果が発揮する場合を見出し、本発明に至った。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の欠点を解決するにあたり、微粒子分散系の、1年以上にわたっての長期保存安定性、高温から凍結までの温度変化サイクルでの安定性に優れ、印字において鮮やかな色彩彩度を発現し、印字物の耐水性および耐候性に優れ、乾燥固化したインキ成分の再分散性に優れ、なおかつ、自然環境に配慮した記録インキを提供しようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の記録液は、顔料、分散剤、水性媒体を必須成分とするインクジェット記録用インキ組成物において、前記分散剤が下記構造式

【化1】で表されるポリオキシエチレンエーテル硫酸エステル塩であり、式中RはC=10~20のアルキルまたはアルケニル基から選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物であり、Mはアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類、アルカリ金属から選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物であることを特徴とするインキ組成物であり、分散剤の高度な選択や、顔料との選択組み合わせ等によって、本課題を解決しようとするものである。

【化1】 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$

(ただしnはオキシエチレン鎖の平均的な重合度であり、2~50の正数である。)

【0017】本発明に使用されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩については、構造式中Rの炭素鎖が10~20のアルキルまたはアルケニルが好ましく、特にオレイル基あるいはラウリル基である場合が、

50

(4)

5

顔料の微分散における効果が大きい、より好ましい。Rが20より大きくなると水性媒体への溶解度が低下するため、本系への適用にはふさわしくなく、10より小さくなると炭化水素基の、顔料への吸着が弱くなるため、分散系の長期安定化が困難となる。これらは、100%純度である必要は無く、主成分がオレイル、またはラウリルであればよい。nは2~50であることが好ましく、特に好ましいのはnが2~20の場合である。nが50より大きくなると、インキ組成物の粘度が極端に高くなり、吐出性能が悪くなる。また2より小さい場合、長期にわたって安定な顔料の微分散体を得ることが不可能である。以上の範囲で本発明は実施可能であるが、分散能力とインキ粘度の関係から、nが2~20の場合が特に好ましい。また、式中Mはアンモニア、当該硫酸塩が水性媒体に溶解しうる有機アミン類やアルカノールアミン類、あるいはアルカリ金属の場合で実施可能である。しかし先に触れたようにヘッドの焦げ付きの問題より、Mがアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類である場合が特に好ましく、例えばメチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

【0018】本発明に使用される分散剤の使用割合は、顔料の種類や銘柄によっても異なるため、一概に規定できるものではないが、顔料100重量部に対して10~100重量部の範囲で使用可能であるが、インキ粘度に与える影響を考慮すると、10~50重量部の範囲で使用する方がより好ましい。

【0019】本発明に使用される水性媒体とは、水または水と親水性有機溶剤の混合物であり、ノズル上におけるインキの保湿効果を目的としたものである。使用可能な親水性有機溶剤としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブチレングリコールなどの多価アルコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。これらの親水性有機溶剤は混合して使用しても良い。記録液中に占める重量割合としては5~50重量%である場合が好ましく、特に好ましいのは、5~30重量%の範囲である。親水性有機溶剤が50重量%を超えると、インキ粘度が高くなるため、吐出能が悪くなる。また、5重量%より少ない場合は、インクカートリッジのヘッドにおける乾燥が速く、ノズルの目詰まりを起こす場合がある。また、水の純度について一般的な水道水のレベルであれば特に問題はないが、アルカリ金属イオンに起因するトラブルを避けるために、イオン交換水であることがより好ましい。

【0020】前記親水性有機溶剤において、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドに代表される

6

非プロトン性極性溶媒には顔料溶解力を有するものがあり、これらを水性媒体に使用すると印字物の耐水性および耐候性が低下する恐れがあるため、好ましいものではない。

【0021】本発明で使用される顔料はC.I.ピグメントブラック 7、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントバイオレット 19、アルミニウムフタロシアニン、C.I.ピグメントブルー 15:3、C.I.ピグメントブルー 15:6、C.I.ピグメントイエロー 55、C.I.ピグメントイエロー 79、C.I.ピグメントイエロー 128、C.I.ピグメントイエロー 139、C.I.ピグメントイエロー 150のいずれか、あるいはそれらの混合物である。インキ組成物の着色剤として顔料を用いること自体公知ではあるが、印字において鮮やかな色彩彩度を長期にわたって安定に発現させるためには、最適な色調かつ耐候性のある顔料を、低粘度で長期にわたって微細で安定に分散させることが重要である。以上の事項を念頭において顔料種の検討を行ったところ、前記顔料が特に好ましく、これらの顔料と、選択された特定の親水性有機溶剤、特定の分散剤を、特定割合で組み合わせることによって、インクジェット記録用インキ組成物として最適なものを得ることが可能となった。前記顔料は一般に単独で用いられるが、色調によっては混合物としてもよい。

【0022】本発明の記録用インキ組成物に使用される顔料の使用割合は、印字物に十分な着色濃度を与える濃度であればいずれの濃度でもよいが、インキ組成物中で1~20重量%を占める割合が好ましく、1~10重量%の場合が特に好ましい。顔料の使用割合が20重量%を超えると、インキ粘度が高くなるため、ノズルからのインキ吐出能が悪くなり、1重量%より少ない場合は印字物に十分な着色濃度を与えない。

【0023】本発明の記録用インキ組成物における分散顔料の平均粒子径は0.01~0.3 μ mであることが好ましい。平均粒子径が0.3 μ mより大きくなると、印字物の色濃度が薄くなり、鮮やかな色彩彩度を発現できず、また、初期的には良好な分散状態であっても長期保存すると顔料粒子の沈降が起こり、結果としてノズルの目詰りが起こる。

【0024】本発明の記録用インキ組成物は一般コピー紙などの普通紙に適用するには十分な性能を有しているが、表面処理されたカラープリンター用専用紙に適用した場合は印字物の耐水性及び接着性が不十分である。そこでこれら特殊紙用にバインダー樹脂を添加し、前述の欠点を改良することが可能である。印字性能およびノズルの焦げ付きがなく、分散を破壊しない樹脂を探索した結果、親水性ポリエステル、親水性ウレタン樹脂、あるいはポリビニルアルコールが当該目的にかなうことがわかった。また、水性インキのバインダーとして一般的なアクリル樹脂に代表されるポリカルボン酸類はヘッドの焦げ付きが起こるため、本発明においては不適當である。

(5)

7

【0025】以上、本発明の構成成分について述べてきたが、必要に応じてpH調整剤、防腐剤、キレート化剤等の各種添加剤を加えてもよい。

【0026】本発明に用いられる、径が0.2~1.5 mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルとは、細長いベッセルにディスクを複数取りつけた回転軸を挿入し、ベッセル中の分散媒体を高速度で原料液と共に回転攪拌し、分散させる機構である。ビーズ径が1.5 mmより大きくなると顔料の粉碎能力が大きく低下し、平均粒子径が0.3 μm以下の微分散が困難である。これらビーズミルの例として、一般に市販されているダイノミル、スパイクミル、グレンミル等の分散機が挙げられる。

【0027】前記分散機で使用されるビーズの材質としては、例えばガラス、ジルコニア、ジルコン、チタニア、アルミナ等が挙げられるが、特に好ましいのはジルコニア、ジルコン、チタニア、アルミナ等のセラミックビーズである。これらは非常に硬度が高いため、ビーズの磨耗が少なく、また高比重であることも合わさって分散系における顔料の微細化に最適である。媒体としてガラスビーズを用いた場合でも顔料の微細化には問題ないが、ビーズが磨耗しやすくなる。

【0028】さらに、三本ロールミル、径が0.2~1.5 mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルにて製造した記録液は、分散機の磨耗に起因する不純物、粗粒子の除去など、必要に応じて遠心分離、濾過等の操作によって記録液を精製しても良い。

【0029】以上、本発明の構成成分、および製法について述べてきた。分散能力が高い分散剤によって、最適な色調を有し、耐候性に優れた微粉碎可能な特定の顔料を、顔料を溶解する恐れのない親水性媒体に、最適な分散機を用いて、平均粒子径が0.01~0.3 μmの微粒子に分散する。以上の事柄を組み合わせる事によって初めて、1年以上にわたっての長期保存安定性および高温から凍結までの温度変化サイクルでの安定性に優れ、印字物に最適な色調、耐候性を与え、乾燥固化したインキ成分の再分散性に優れ、なおかつ自然環境に配慮したインクジェット用記録インキ組成物を提供する事ができる。以上の要件のうち、1つでも欠如すると本発明における課題を解決する事ができない。必須成分のうち、例えば分散剤を替えると、長期にわたっての安定な微分散が得られず、顔料を替えた場合でも同様のことが当てはまる。分散系の顔料粒子径が0.3 μmより大きくなるとノズルの目詰まり、印字物の色濃度の低下を招くので不適当である。

【0030】以下、本発明において実施例を挙げて説明する。なお、文中にて「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0031】得られたインキ組成物の試験方法として、分散系における顔料平均粒子径の測定は、レーザードップラー/周波数解析式粒度分析計（商品名 マイクロト

8

ラックUPA150、日機装(株)製)にて行った。インキ吐出試験は、各インキ組成物をサーマル方式については、ヒューレット・パカード社製インクカートリッジに充填し、ピエゾ方式については、セイコーエプソン株式会社製インクカートリッジに充填してインキが吐出する事を確認し、そのインキを60℃で12時間、-20℃で12時間放置を7サイクル行う熱サイクル試験を行った後に、顕微鏡で分散状態の確認とインクカートリッジに充填してインキ吐出の可否を調べた。乾燥固化したインキ組成物の再分散性試験は、インキ組成物を130℃乾燥機にて乾燥固化させたものに、水性媒体を添加、攪拌して溶解した後の粒度分布変化を観察した。なお、実施例中、分散剤のカッコ内はオキシエチレン鎖の平均的な重合度である。

【0032】

【実施例1】

顔料 : C.I. ピグメントブラック7

50.0 部

分散剤: ポリオキシエチレン(12)

ラウリルエーテル硫酸アンモニウム

15.0 部

保湿剤: ジエチレングリコール

15.0 部

水

30.0 部

防腐剤 (商品名 ブロクセルGXL ZENECA製)

2.0 部

pH調整剤: ジエタノールアミン

2.0 部

上記成分を混合した後、三本ロールミルにて分散処理を行い、顔料分散液を得た。

その顔料分散液に、

保湿剤: グリセリン

150.0 部

水

736.0 部

を加え混合攪拌した後、これを遠心分離にかけて粗粒子を取り除き、顔料分4.6%、分散系中の顔料平均粒子径が0.08 μmであるインクジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られ、熱サイクル試験を行った後も顔料粒子の凝集は見られず、再度印字試験を行ったがサイクル試験前と変わらぬ吐出性能であった。また、再分散性試験後の顔料平均粒子径にも変化はなかった。

【0033】

【比較例1】 実施例1における分散剤をポリオキシエチレン(5)ラウリルエーテル(商品名 エマルゲン 106、花王(株)製)に替えた以外は実施例1と同様にし、分散系中の顔料平均粒子径が0.09 μmであるイン

50

(6)

9

クジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られたが、熱サイクル試験を行った後、顔料粒子の凝集がみられ、再度印字試験を行ったが印字不能であった。

【0034】

【実施例2】

顔料 : C. I. ピグメントエロー 55

30.0 部

分散剤 : ポリオキシエチレン(18)

オレイルエーテル硫酸アンモニウム

8.0 部

保湿剤 : グリセリン

165.0 部

水

793.0 部

防腐剤 (商品名プロクセルGXL)

2.0 部

pH調整剤 : アンモニア

2.0 部

上記成分を混合した後、径が0.5~0.8 mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルにて分散処理を行った後、遠心分離にかけて粗粒子を取り除き、顔料分2.9%、分散系中の顔料平均粒子径が0.15 μm であるインクジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られ、熱サイクル試験を行った後も顔料粒子の凝集は見られず、再度印字試験を行ったがサイクル試験前と変わらぬ吐出性能であった。また、再分散性試験後の顔料平均粒子径にも変化はなかった。

【0035】

【比較例2】実施例2における分散機をボールミルに替えて分散処理を行った以外は実施例2と同様にしてインクジェット記録用インキを得たが、分散系中の顔料平均粒子径が1.5 μm と大きく、このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ印字物の着色濃度が薄く、また初期的には良好な印字であったが、やがてカスレが発生し、最終的に印字不能となった。

【0036】

【実施例3】

顔料 : C. I. ピグメントバイオレット 19

40.0 部

分散剤 : ポリオキシエチレン(3)

アルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン

10.0 部

保湿剤 : エチレングリコール

15.0 部

水

30.0 部

防腐剤 (商品名プロクセルGXL ZENECA製)

10

2.0 部

上記成分を混合した後、三本ロールミルにて分散処理を行い、顔料分散液を得た。その顔料分散液に

保湿剤 : ジエチレングリコール

200.0 部

水

703.0 部

を加え混合攪拌した後、これを遠心分離にかけて粗粒子を取り除き、顔料分3.8%、分散系中の顔料平均粒子径

10 が0.15 μm であるインクジェット記録用インキを得

た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られ、熱サイクル試験を行った後も顔料粒子の凝集は見られず、再度印字試験を行ったがサイクル試験前と変わらぬ吐出性能であった。また、再分散性試験後の顔料平均粒子径にも変化はなかった。

【0037】

【比較例3】実施例3における分散剤をポリオキシエチレン(13) セチルエーテル (商品名エマルゲン 220、

20 花王(株)製) に替えた以外は実施例3と同様にして、分散系中の顔料平均粒子径が0.15 μm であるインクジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られたが、熱サイクル試験を行った後、顔料粒子の凝集がみられ、再度印字試験を行ったが印字不能であった。

【0038】

【実施例4】

顔料 : C. I. ピグメントブルー 15 : 3

30 25.0 部

分散剤 : ポリオキシエチレン(5)

ラウリルエーテル硫酸アンモニウム

5.0 部

保湿剤 : グリセリン

200.0 部

保湿剤 : トリエチレングリコール

50.0 部

水

816.0 部

40 防腐剤 (商品名プロクセルGXL)

2.0 部

pH調整剤 : モノエタノールアミン

2.0 部

上記成分を混合した後、径が0.8~1.0 mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルにて分散処理を行った後、これを遠心分離にかけて粗粒子を取り除き、顔料分2.4

%、分散系中の顔料平均粒子径が0.10 μm であるインクジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印

50 字物が得られ、熱サイクル試験を行った後も顔料粒子の

(7)

11

凝集は見られず、再度印字試験を行ったがサイクル試験前と変わらぬ吐出性能であった。また、再分散性試験後の顔料平均粒子径にも変化はなかった。

【0039】

【比較例4】実施例4における分散機を、径が1.5~2.0 mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルに替えた以外は実施例4と同様にしてインクジェット記録用インキを得たが、分散系中の顔料平均粒子径が0.6 μm と大きく、このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ印字物の着色濃度が薄く、また初期的には良好な印字であったが、やがてカスレが発生し、最終的に印字不能となった。

【0040】

【実施例5】

C. I. ピグメントレッド122

40.0 部

分散剤：ポリオキシエチレン(18)

オレイルエーテル硫酸アンモニウム

8.0 部

保湿剤：グリセリン

15.0 部

水

30.0 部

防腐剤（商品名プロクセルGXL）

2.0 部

上記成分を混合した後、三本ロールミルにて分散処理を行い、顔料分散液を得た。その顔料分散液に

保湿剤：ジエチレングリコール

150.0 部

樹脂：ポリウレタン樹脂

（商品名Neorez R-9649 有効成分 34%、アビスシア（株）製）

10.0 部

水

745.0 部

を加え混合攪拌した後、これを遠心分離にかけて粗粒子を取り除き、顔料分3.9%、分散系中の顔料平均粒子径が0.12 μm であるインクジェット記録用インキを得

た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られ、熱サイクル試験を行った後も顔料粒子の凝集は見られず、再度印字試験を行ったがサイクル試験前と変わらぬ吐出性能であった。また、再分散性試験後の顔料平均粒子径にも変化はなかった。

【0041】

【比較例5】実施例5における分散剤をポリオキシエチレンオレイルエーテル（商品名 エマルゲン 420 花王（株）製）に替えた以外は実施例5と同様にして、分散系中の顔料平均粒子径が0.14 μm であるインクジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリ

12

ッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られたが、熱サイクル試験を行った後、顔料粒子の凝集がみられ、再度印字試験を行ったが印字不能であった。

【0042】

【実施例6】

顔料：C. I. ピグメントイエロー128

40.0 部

分散剤：ポリオキシエチレン(12)

10 ラウリルエーテル硫酸アンモニウム

15.0 部

保湿剤：グリセリン

100.0 部

保湿剤：1, 3-ブチレングリコール

50.0 部

水

783.0 部

樹脂：ポリエステル樹脂

（商品名プラスコートRZ-105 有効成分 35%、互応化学（株）製）

10.0 部

防腐剤（商品名プロクセルGXL）

2.0 部

上記成分を混合した後、径が0.3~0.5 mmのビーズを媒体とした湿式サンドミルにて分散処理を行った後、これを遠心分離にかけて粗粒子を取り除き、顔料分3.9

%、分散系中の顔料平均粒子径が0.22 μm であるインクジェット記録用インキを得た。このインキをインクカートリッジに充填し、印字試験を行ったところ良好な印字物が得られ、熱サイクル試験を行った後も顔料粒子の凝集は見られず、再度印字試験を行ったがサイクル試験前と変わらぬ吐出性能であった。また、再分散性試験後の顔料平均粒子径にも変化はなかった。

【0043】

【比較例6】実施例6における樹脂をアクリル樹脂（商品名 ジョンクリ7001 有効成分 42%ジョンソンポリマー製）に替えた以外は実施例6と同様にして、分散系中の顔料平均粒子径が0.24 μm であるインクジェット記録用インキを得た。このインキは熱サイクル試験、再分散性試験については良好であったが、インクカートリッジに充填して印字試験を行ったところ、印字不能であった。

【0044】

【実施例7】実施例1から6で得られたインキ組成物を、50℃恒温器中で1年間静置した後、粒度分布変化の観察および印字試験を行ったが、粒度分布に変化はなく、印字試験においても良好な印字物が得られた。

【0045】

【発明の効果】以上に述べた通り、本発明において、1年以上にわたっての長期保存安定性および高温から凍結

(8)

13

までの温度変化サイクルでの安定性に優れ、印字において鮮やかな色彩彩度を発現し、印字物の耐水性および耐候性に優れ、乾燥固化したインキ成分の再分散性に優

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月25日(2000. 2. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 顔料、分散剤、水性媒体を必須成分とするインクジェット記録用インキ組成物において、分散剤が下記構造式

【化1】で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の誘導体であり、式中RがC=10~20のアルキルまたはアルケニル基から選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物、Mがアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類、アルカリ金属から選ばれた一種、あるいは二種以上であることを特徴とするインクジェット記録用インキ組成物。

【化1】 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$

(ただしnはオキシエチレン鎖の平均的な重合度であり、2~50の正数である)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 前記顔料が、C.I.ピグメントブラック 7、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントバイオレット 19、アルミニウムフタロシアニン、C.I.ピグメントブルー 15:3、C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントイエロー 55、C.I.ピグメントイエロー 79、C.I.ピグメントイエロー 128、C.I.ピグメントイエロー 138、C.I.ピグメントイエロー 150のいずれかから選ばれた一種、または二種以上の混合物であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載のインクジェット記録用インキ組成物

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【発明を解決するための手段】本発明の記録液は、顔料、分散剤、水性媒体を必須成分とするインクジェット記録用インキ組成物において、分散剤が下記構造式

【化1】で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩の誘導体であり、式中RがC=10~2

14

れ、なおかつ、自然環境に配慮したインクジェット記録用インキを提供することができる。

0のアルキルまたはアルケニル基から選ばれた一種、あるいは二種以上の混合物、Mがアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類、アルカリ金属から選ばれた一種、あるいは二種以上であることを特徴とするインクジェット記録用インキ組成物であり、分散剤の高度な選択や、顔料との選択組み合わせ等によって、本課題を解決しようとするものである。

【化1】 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$

(ただしnはオキシエチレン鎖の平均的な重合度であり、2~50の正数である)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明に使用されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩については、構造式中Rの炭素鎖が10~20のアルキルまたはアルケニルが好ましく、特にオレイル基あるいはラウリル基である場合が、顔料の微分散における効果が大きいため、より好ましい。Rが20より大きくなると水性媒体への溶解度が低下するため、本系への適用にはふさわしくなく、10より小さくなると炭化水素基の、顔料への吸着が弱くなるため、分散系の長期安定化が困難となる。これらは、100%純度である必要はなく、主成分がC=10~20のアルキルまたはアルケニル基を有するものであればよい。nは2~50であることが好ましく、特に好ましいのはnが2~20の場合である。nが50より大きくなると、インキ組成物の粘度が極端に高くなり、吐出性能が悪くなる。また、2より小さい場合、長期にわたって安定な顔料の微分散体を得ることが不可能である。以上の範囲で本発明は実施可能であるが、分散能力とインキ粘度の関係から、nが2~20の場合が特に好ましい。また、式中Mはアンモニア、当該硫酸塩が水性媒体に溶解しうる有機アミン類やアルカノールアミン類、あるいはアルカリ金属の場合で実施可能である。しかし先に触れたようにヘッドの焦げ付きの問題より、Mがアンモニア、有機アミン類、アルカノールアミン類である場合が特に好ましく、例えばメチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

(9)

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本発明で使用される顔料は、C. I. ピグメントブラック 7、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントバイオレット 19、アルミニウムフタロシアニン、C. I. ピグメントブルー 15:3、C. I. ピグメントブルー 15:6、C. I. ピグメントイエロー 55、C. I. ピグメントイエロー 79、C. I. ピグメントイエロー 128、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 150のいずれかから選ばれた一種、または二種以上の混合物である。インキ組成物の着色剤として顔料を使用すること自体公知ではあるが、印字において鮮

やかな色彩彩度を長期にわたって安定に発現させるためには、最適な色調かつ耐候性のある顔料を、低粘度で長期にわたって微細で安定に分散させることが重要である。以上の事項を念頭において顔料種の検討を行ったところ、前記顔料が特に好ましく、これらの顔料と選択された特定の親水性有機溶剤、特定の分散剤を、特定割合で組み合わせることによって、インクジェット記録用インキ組成物として最適なものを得ることが可能となった。前記顔料は一般に単独で用いられるが、色調によっては混合物としてもよい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02
 2H086 BA53 BA55 BA59 BA60
 4J039 AD06 AE04 AE06 AE07 BA29
 BC07 BC09 BC12 BC13 BC33
 BC54 BC60 BE01 BE12 BE22
 CA06 DA02 DA05 DA08 EA15
 EA16 EA17 EA19 EA21 EA34
 EA38 EA41 EA42 EA44 EA45
 EA46 GA24